

## PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:  
**OHTANI, Tamotsu**  
 Tomoe-cho Annex-II, 4th floor  
 8-27, Toranomon 3-chome  
 Minato-ku  
 Tokyo 105-0001  
 JAPON

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> <b>12 October 2000 (12.10.00)</b>	
<b>Applicant's or agent's file reference</b> <b>FI-400</b>	<b>IMPORTANT NOTICE</b>
<b>International application No.</b> <b>PCT/JP00/01949</b>	<b>International filing date (day/month/year)</b> <b>29 March 2000 (29.03.00)</b>
<b>Priority date (day/month/year)</b> <b>31 March 1999 (31.03.99)</b>	
<b>Applicant</b> <b>IDEIMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al</b>	

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

**US**

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

**EP**

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 12 October 2000 (12.10.00) under No. WO 00/60004

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	<b>Authorized officer</b>  <b>J. Zahra</b>
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 20 June 2000 (20.06.00)	To:  OHTANI, Tamotsu Tomoe-cho Annex-II, 4th floor 8-27, Toranomon 3-chome Minato-ku Tokyo 105-0001 JAPON		
Applicant's or agent's file reference FI-400	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>		
International application No. PCT/JP00/01949	International filing date (day/month/year) 29 March 2000 (29.03.00)		
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 31 March 1999 (31.03.99)		
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al			
<p>1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).</p> <p>2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.</p> <p>3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.</p> <p>4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.</p>			
<u>Priority date</u> 31 Marc 1999 (31.03.99)	<u>Priority application No.</u> 11/91644	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> JP	<u>Date of receipt of priority document</u> 26 May 2000 (26.05.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Carlos Naranjo  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

E P

U S

P C T

## 特許協力条約

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 F I - 4 0 0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/01949	国際出願日 (日.月.年) 29.03.00	優先日 (日.月.年) 31.03.99
出願人(氏名又は名称) 出光石油化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。 この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎
  - a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
  この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
  - b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
  この国際出願に含まれる書面による配列表
  この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
  出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
  出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
  出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
  書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。
2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。
3.  発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。
4. 発明の名称は
  出願人が提出したものと承認する。
  次に示すように国際調査機関が作成した。
5. 要約は
  出願人が提出したものと承認する。
  第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、  
第 \_\_\_\_\_ 図とする。
  出願人が示したとおりである。
  なし
   
 出願人は図を示さなかった。
  本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第III欄 要約（第1ページの5の続き）

造粒時にメチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム塩の核剤が300~2000 ppm添加され、(a) メルトフローレートが10~18 g / 10分、(b) 常温キシレン不溶成分の立体規則性指標分率が98.9%以上、(c) 常温キシレン可溶成分が22~28重量%、T1緩和時間成分が単一の緩和成分からなり、エチレン含有量をx重量%とし、T1緩和時間y(ミリ秒)が式  $y \leq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6$  を満たす自動車外装部品用プロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' C08L53/00, C08K5/521, C08J3/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' C08L53/00, C08K5/521, C08J3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPIL アブストラクト中の"C08L53/00", "C08L23/16", "ETHYLENE", "NUCLEATING", "MFR"

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 09-227735, A (三井石油化学工業株式会社) 2. 9月. 1997 (02. 09. 97) 特許請求の範囲、段落0002、段落0051、段落0132、 段落0154、段落0174 ファミリーなし	1-3
X	JP, 09-183874, A (東燃株式会社) 15. 7月. 1997 (15. 07. 97) 特許請求の範囲、段落0002、段落0014、段落0026、 段落0033	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 06. 00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4 J 9167



電話番号 03-3581-1101 内線 3495

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 09-183873, A (東燃株式会社) 15. 7月. 1997 (15. 07. 97) 特許請求の範囲、段落0002、段落0013、段落0024、 段落0029 ファミリーなし	1-3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01949

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C08L53/00, C08K5/521, C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L53/00, C08K5/521, C08J3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 Derwent WPIL "C08L53/00", "C08L23/16", "ETHYLENE", "NUCLEATING", "MFR"  
 In abstract

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 09-227735, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 02 September, 1997 (02.09.97), Claims; Par. Nos. 0002, 0051, 0132, 0154, 0174 (Family: none)	1-3
X	JP, 09-183874, A (TONEN CORPORATION), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims; Par. Nos. 0002, 0014, 0026, 0033 (Family: none)	1-3
X	JP, 09-183873, A (TONEN CORPORATION), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims; Par. Nos. 0002, 0013, 0024, 0029 (Family: none)	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 13 June, 2000 (13.06.00)

Date of mailing of the international search report  
 27 June, 2000 (27.06.00)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 <b>C08L 53/00, C08K 5/521, C08J 3/12</b>		A1	(11) 国際公開番号 <b>WO00/60004</b>
			(43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)
(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP00/01949</b>	(22) 国際出願日 2000年3月29日(29.03.00)	(74) 代理人 弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平11/91644 1999年3月31日(31.03.99) JP	(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP) 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒107-0062 東京都港区南青山二丁目1番1号 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 小林 豊(KOBAYASHI, Yutaka)[JP/JP] 田中謙次(TANAKA, Kenji)[JP/JP] 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP) 佐伯芳久(SAEKI, Yoshihisa)[JP/JP] 〒351-0113 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社 本田技術研究所内 Saitama, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: PROPYLENE/ETHYLENE BLOCK COPOLYMER COMPOSITION FOR EXTERIOR AUTOMOTIVE PART

(54) 発明の名称 自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物

**(57) Abstract**

A propylene/ethylene block copolymer composition for exterior automotive parts which has undergone granulation wherein the sodium salt of acid methylenebis(2,4-di-t-butylphenol) phosphate is added as a nucleating agent in an amount of 300 to 2,000 ppm and which satisfies the following: (a) the melt flow rate is 10 to 18 g/10 min, (b) the ordinary-temperature xylene-insoluble components have a content regarding stereoregularity index of 98.9 % or higher, (c) the content of ordinary-temperature xylene-soluble components is 22 to 28 wt.%, and the copolymer contains a single T1 relaxation time component and satisfies the relationship  $y \leq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6$  wherein x is the ethylene content (wt.%) and y (msec) is the T1 relaxation time.

造粒時にメチレンビス(2,4-ジエチルフェノール)アシドホスフェートナトリウム塩の核剤が300~2000 ppm添加され、(a)メルトフローレートが10~18 g/10分、(b)常温キシレン不溶成分の立体規則性指標分率が98.9%以上、(c)常温キシレン可溶成分が22~28重量%、T1緩和時間成分が単一の緩和成分からなり、エチレン含有量をx重量%とし、T1緩和時間y(ミリ秒)が式  $y \leq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6$  を満たす自動車外装部品用プロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロ伐キア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルガニア・ファン	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴー
BG	ブルガリア	GM	カンピア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	共和国		TT	トリニダッド・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴースラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

## 自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物

技術分野

本発明は、バンパーフェーシェア、スプラッシュシールド又はサイドモール等の自動車外装部品に利用されるプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物に関し、特に他のゴム成分等を配合する必要がないため、余分な製造工程が必要でなく、低コストで製造でき、自動車外装部品として使用するのに充分な機械的強度を有するプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物に関するものである。

背景技術

自動車の外装部品、例えばバンパーフェーシェア、スsplashシールド又はサイドモール等には、従来よりポリプロピレンにゴムやタルク等の他成分を配合したポリプロピレン系複合材料が使用されていた。しかしながら、この複合材料は、ゴムやタルク等の他成分を配合するための生産工程が必要であり、ポリプロピレンに他成分を配合することなく、そのまま単体で自動車外装部品として成形できる組成物の開発が望まれ、数多くの試みがなされてきた。

例えは、岡山千加志氏著、化学経済、8~15頁(1996年10月号)には、ポリプロピレンブロックコポリマーを製造する際の気相重合プロセスに、特定の触媒を使用し、重合時に固体構造をミクロ制御する技術が記載されている。しかしながら、無機物を添加していない比重0.89以下の組成物においては曲げ弾性率が700MPaと低く、また-30°C Izod衝撃強度も120kJ/m

<sup>2</sup> 以下と低く、自動車外装部品として使用するには、剛性や機械的強度が不十分であった。

### 発明の開示

本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、他のゴム成分等を配合する必要がないため、余分な製造工程が必要でなく、低コストで製造でき、自動車外装部品として使用するのに充分な剛性及び機械的強度を有する自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、プロピレンーエチレンブロックコポリマーの造粒時に特定量のメチレンビス(2,4-ジ-t-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム塩からなる核剤を添加し、特定の構造及び性状を有することにより前記目的を達成することを見い出し本発明を完成させた。

すなわち、本発明の自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、自動車外装部品用に使用されるプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物であって、その造粒時にメチレンビス(2,4-ジ-t-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム塩からなる核剤が300~2000 ppm添加され、下記(a)、(b)及び(c)で示される性状を有する自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物である。

(a) メルトフローレート(MFR)(230℃、2.16kg荷重(21.2N))が10~18g/10分、

(b) 常温キシレン不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRで測定した立体規則性

指標 [ m m m m ] 分率が 98.9 %以上、

(c) 常温キシレン可溶成分が下記 (c1) 、(c2) 及び (c3) である

(c1) 22~28重量%であり、

(c2) パルスNMRで測定したT1緩和時間成分が单一の緩和成分からなり、

(c3)  $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したエチレン含有量をx重量%とし、パルスNMRで測定したT1緩和時間y(ミリ秒)が下記式(I)を満たす。

$$y \leq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6 \quad \dots \quad (I)$$

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、(d) 曲げ弾性率が1000~1500 MPa、(e) -30℃でのIZOD衝撃強度が6~8 kJ/m<sup>2</sup>及び(f) 引張伸び率が200%以上の物性を有する。

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、バンパー、フェアシェア、スプラッシュシールド又はサイドモールの自動車外装部品として好適に用いられる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、ポリプロピレン部、プロピレン-エチレンコポリマー部及びポリエチレン部からなるブロックコポリマー系組成物であり、(a) 重合により生成したパウダーを造粒する際に、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-t-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム塩(NA11)が300~2000 ppm添加される。300 ppm未満だと成形された自動車外装部品の曲げ弾性率等の剛性

が不足し、2000 ppmを越えて添加してもそれ以上剛性は向上しない。

本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、メルトフローレート（MFR）（230°C、2.16 kg荷重（21.2 N））が10～18 g／10分であり、好ましくは12～16 g／10分である。10 g／10分より小さければ、流動性が不足して成形が困難であり、18 g／10分より大きければ成形品の引張伸び率等の機械的強度が不充分である。

本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、(b) 常温キシレン不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRで測定した立体規則性指標[m m m m] 分率が98.9%以上である。

常温キシレン不溶成分は、主にプロピレン単独重合部成分であり、立体規則性指標[m m m m] 分率はアイソタクチックペンタッド分率とも言われ、ポリプロピレン分子鎖中の全プロピレンモノマー単位において存在する5個連続してメソ結合しているプロピレンモノマー単位の割合である。従って、このアイソタクチックペンタッド分率が高いほど、アイソタクチック構造を有するポリプロピレンで占められる割合が高いことを示す。この立体規則性指標[m m m m] 分率が98.9%より小さければ、曲げ弾性率等の剛性が不充分である。

本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、(c1) 常温キシレン可溶成分が22～28重量%である。

この常温キシレン可溶成分は、主にエチレン-プロピレン共重合部成分であり結晶性ポリエチレンを含まず、該可溶成分の量が22重量%未満だと低温での耐衝撃性が不足し、28重量%を越えると曲げ弾性率等の剛性が不足し、表面硬度、耐熱性が劣る。

また、常温キシレン可溶成分について、(c 2) パルスNMRで測定したT<sub>1</sub>緩和時間成分が单一の緩和成分からなること、(c 3) 及び<sup>13</sup>C-NMRで測定したエチレン含有量をx重量%とし、パルスNMRで測定したT<sub>1</sub>緩和時間y(ミリ秒)が次の関係式を満たすことが必要である。

$$y \leq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 23 \\ 1.6 \dots \text{ (I)}$$

この常温キシレン可溶成分をパルスNMRで測定したT<sub>1</sub>緩和時間の技術的な意味は、所定の周波数の電磁波をパルス照射することにより励起された試料の核磁気モーメントが元の状態に戻るのに必要な時間の大小が試料の分子運動性の高低を示すというものである。T<sub>1</sub>が小さいことは、試料の分子運動の周波数領域が低いことに対応する。T<sub>1</sub>が小さい試料の耐衝撃性が高いことは、衝撃試験の測定のタイムスケールと上記周波数領域が近いことを示唆する。

また、T<sub>1</sub>緩和時間成分が单一成分であるということは、均一な成分に近い性状を有することを意味する。すなわち式(I)は、エチレン-プロピレン共重合部がエチレン濃度に対し、分子運動の周波数領域が低く、单一成分に近いゴム状弾性体で構成されることを示すものである。

常温キシレン可溶成分をパルスNMRで測定したT<sub>1</sub>緩和時間の測定方法は、以下の通りである。

測定結果を横軸に可変時間τ(180°パルスと90°パルスの照射時間間隔)をとり、縦軸に90°パルス照射後の信号強度M(τ)としたときのln{M(∞)-M(0)}をとってプロットしたとき、T<sub>1</sub>がその直線の傾き(右肩下がり)のマイナス逆数値で与えられる。T<sub>1</sub>が小さければ緩和時間の傾きが大きく、より短時間で減衰す

る。さらに、上記のプロットした点を結んだ線が幾つもの傾きの異なる直線で構成される場合は複数成分から構成されることから、单一成分であるには单一の直線で構成される必要がある。

本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、常温キシレン可溶成分をパルスNMRで測定したT<sub>1</sub>緩和時間成分が單一でなければ、耐衝撃強度が劣る。また、式(I)を満たさなければ、耐衝撃強度が低下する。

さらに、本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、(d)曲げ弾性率が1000～1500MPa、(e)-30℃でのIzod衝撃強度が6～8kJ/m<sup>2</sup>及び(f)引張伸び率が200%以上の物性を有することが必要である。

曲げ弾性率が1000MPa未満であると柔らかすぎて、自動車外装部品の製品形状が保持できず、1500MPaを越えると低温での耐衝撃性が低下する。-30℃でのIzod衝撃強度が6kJ/m<sup>2</sup>であると耐衝撃性が劣り、衝突時に破壊される、また、8kJ/m<sup>2</sup>を越えると曲げ弾性率が低下する。引張伸び率が200%未満であると、衝突時に破壊される。

以上のように、メチレンビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム塩の核剤を特定割合で使用し(a)～(f)の性状及び物性を有する本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、曲げ弾性率等の剛性と衝撃強度等の機械的強度が高度のレベルでバランスしているため、他のゴム成分等を添加することなく自動車外装部品として使用できる。

#### [プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物の製造方法]

本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は上記の特性を満足すれば、その製造方法に限定されるものではないが

、高い立体規則性を有するプロピレン単独重合体を有し、しかもエチレンとの共重合性にすぐれた重合体を、特にMFRが12～16g／10分程度の高分子量体で得るには、メタロセン系触媒を用いるよりむしろチーグラー型触媒を用いる方が好ましい。具体的には、(A)(a)チタン化合物、(b)マグネシウム化合物、(c)電子供与体と、必要に応じて(d)ケイ素化合物とから形成される固体触媒成分と、(B)有機アルミニウム化合物と、(C)第3成分としての電子供与性化合物とからなる触媒およびその触媒を用いて重合する方法が挙げられる。特に、本発明に用いる固体触媒成分の調製方法において、マグネシウム化合物とチタン化合物とを、電子供与性化合物および必要に応じてケイ素化合物の存在下で、120～150℃にて接触させた後、100～150℃にて不活性溶媒により洗浄するとよい。

本発明においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるプロピレンやエチレンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

これらペレット化の際に、核剤としてメチレンビス(2,4-ジ-t-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム塩を300～2000ppm添加する。

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はそれ

らの実施例に限定されるものではない。

得られるプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物における構造解析及び物性の各測定方法は、以下の通りである。

(1) メルトフローレート (MFR) の測定

J I S K 7 2 1 0 に準拠し、230°C、2.16 kg 荷重 (21.2 N) で測定する。

(2) 常温キシレン可溶成分量及び不溶成分量の測定

常温 (25°C) キシレン可溶成分及び不溶成分は、以下のようにして取得した。

- ①試料を  $5 \pm 0.05$  g 精秤して 1000 ミリリットルナス型フラスコに入れ、BHT (酸化防止剤)  $1 \pm 0.05$  g を添加したのち、回転子及びパラキシレン  $700 \pm 10$  ミリリットルを投入する。
- ②ナス型フラスコに冷却器を取り付け、回転子を作動させながら、 $140 \pm 5$  °C のオイルバスでフラスコを  $120 \pm 30$  分間加熱して、試料をパラキシレンに溶解させる。
- ③1000 ミリリットルビーカーにフラスコの内容物を注いだのち、ビーカー内の溶液をスターラーで攪拌しながら、室温 (25°C) になるまで放冷 (8 時間以上) 後、析出物を金網でろ取する。
- ④ろ液を、ろ紙にてろ過したのち、3000 ミリリットルビーカーに収容されたメタノール  $2000 \pm 100$  ミリリットル中に注ぎ、室温 (25°C) にてスターラーで攪拌しながら、2 時間以上放置する。
- ⑤放置後、析出物を金網でろ取したのち、5 時間以上風乾後、真空乾燥機にて  $100 \pm 5$  °C で 240 ~ 270 分間乾燥して、25°C キシレン可溶成分を回収する。
- ⑥一方、上記③において金網でろ取した析出物を、再度上記①及び

②の方法に準じてパラキシレンに溶解したのち、3000ミリリットルビーカーに収容されたメタノール $2000 \pm 100$ ミリリットル中に素早く熱いまま移し、2時間以上スターラーで攪拌後、一晩室温（25°C）にて放置する。

⑦放置後、析出物を金網でろ取したのち、5時間以上風乾後、真空乾燥機にて $100 \pm 5$ °Cで240～270分間乾燥して、25°Cキシレン不溶成分を回収する。

25°Cキシレンに対する可溶成分の含有量（w）は、試料重量をA g、前記⑤で回収した可溶成分の重量をC gとすれば、

$$w(\text{重量\%}) = 100 \times C / A$$

で表され、また不溶成分の含有量は $(100 - w)$ 重量%で表される。

### （3）常温キシレン可溶成分の $^{13}\text{C}$ -NMRによるエチレン含有量の測定

NMR試料管に試料220mgを採取し、1, 2, 4トリクロロベンゼン/重ベンゼン混合溶媒（容量比90/10）3ミリリットルを加え、キャップをして130°Cで均一に溶解後、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定を以下に示す条件で行う。

装置 : 日本電子(株)製JNM-EX400

パルス幅 :  $9 \mu\text{s}$  ( $45^\circ$ )

パルス繰り返し時間 : 4秒

スペクトル幅 : 20000Hz

測定温度 : 130°C

積算回数 : 1000～10000回

また、25°Cキシレンに対する可溶成分のエチレン単位含有量(z)及び不溶成分のエチレン単位含有量(y)は、下記の方法によ

り求めた値である。

すなわち、試料の $^{13}\text{C}$ -NMRを測定し、そのスペクトルにおける35~21 ppm [テトラメチルシラン(TMS)化学シフト基準]領域の7本のピーク強度から、まずエチレン(E), プロピレン(P)のtriad連鎖分率(モル%)を次式により計算する。

$$f_{EPE} = [K(T\delta\delta)/T] \times 100$$

$$f_{PPE} = [K(T\beta\delta)/T] \times 100$$

$$f_{EEE} = [K(S\gamma\delta)/4T + K(S\delta\delta)/2T] \times 100$$

$$f_{PPP} = [K(T\beta\beta)/T] \times 100$$

$$f_{PEE} = [K(S\beta\delta)/T] \times 100$$

$$f_{PEP} = [K(S\beta\beta)/T] \times 100$$

$$\text{ただし、 } T = K(T\delta\delta) + K(T\beta\delta) + K(S\gamma\delta)/4 + K(S\delta\delta)/2 + K(T\beta\beta) + K(S\beta\delta) + K(S\beta\beta)$$

ここで例えば $f_{EPE}$ はEPE triad連鎖分率(モル%)を、 $K(T\delta\delta)$ は $T\delta\delta$ 炭素に帰属されるピークの積分強度を示す。

次に、エチレン単位含有量(重量%)を上記triad連鎖分率を用いて次式により計算する。

$$\text{エチレン単位含有量(重量\%)} = 28 \{ 3f_{EEE} + 2(f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} \times 100 / [28 \{ 3f_{EEE} + 2(f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} + 42 \{ 3f_{PPP} + 2(f_{PPE} + f_{PEP}) + f_{EPE} + f_{PEE} \}]$$

#### (4) 常温キシレン不溶成分の $^{13}\text{C}$ -NMRによる立体規則性指標の測定

25°Cキシレンに対する不溶成分の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおいて、メチル炭素のシグナルは、立体規則性の影響により低磁場から高磁場にわたり、m m m m, m m m r, r m m r, m m r r, m

$m r m + r r m r$ ,  $r m r m$ ,  $r r r r$ ,  $m r r r$ ,  $m r r m$  の 9 本のピークに分裂して観測される。この 9 本のうち、ピーク強度の強い  $mmmm$ ,  $mmmr$ ,  $mmrr$ ,  $mmrm+rfrm$ ,  $rrrr$ ,  $mrrm$  の 6 本のピークに着目し、該不溶成分の立体規則性指標を次式により算出する。

$$\text{立体規則性指標 (\%)} = L_{mmmm} \times 100 / (L_{mmmm} + L_{mmmr} + L_{mmrr} + L_{mmrm+rfrm} + L_{rrrr} + L_{mrrm})$$

ここで、 $L_{mmmm}$ ,  $L_{mmmr}$ ,  $L_{mmrr}$ ,  $L_{mmrm+rfrm}$ ,  $L_{rrrr}$  及び  $L_{mrrm}$  は、それぞれ  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルにおける  $mmmm$ ,  $mmmr$ ,  $mmrr$ ,  $mmrm+rfrm$ ,  $rrrr$  及び  $mrrm$  のピークのベースラインからの高さである。ただし、 $mmmm$  のピークは、化学シフトとピーク高さの異なる複数の離散点から構成されており、また  $mmmr$  のピークは  $mmmm$  の主ピークのテーリング上に乗っているので、これらのピークのベースラインからの高さは、常法に従って補正を行う。

#### (5) 常温キシレン可溶成分のパルス NMR で測定した T1 緩和時間の測定

$T_1$  は、縦方向の磁化の回復の時定数であり、最も一般的な測定方法は、反転回復法 ( $180^\circ - \tau - 90^\circ$  パルス法) である。先ず、 $t = 0$  で  $\theta = 180^\circ$  のパルスによって磁化を  $-z'$  方向に与え、その後熱平衡値  $M_0$  への回復が始まる。 $\tau$  時間経過後に  $90^\circ$  パルスを与えると磁化は  $y'$  軸方向に回転し、磁化の大きさに比例した FID シグナルが観測される。 $\tau$  を連続的に変えれば、信号強度  $M(\tau)$  の回復曲線が得られる。ブロッホの方程式に基づいて、 $M(0) = -M_0$  の初期条件によって、縦方向の磁化の回復は、

$$M = M_0 \{ 1 - 2 \exp(-\tau/T_1) \}$$

で表される。さらに、実用的には、 $\ln \{ M(\infty) - M(\tau) \} = \ln \{ 2M(\infty) \} - \tau / T_1$  となり、 $\ln \{ M(\infty) - M(\tau) \} - \tau$  のプロットから得られる直線の傾きで  $T_1$  を決定することができる。

なお、積算の繰り返し実験も含め、一連の測定を行う場合、磁化が熱平衡状態に戻るまで待つ必要があり、少なくとも  $5T_1$  以上の待ち時間 ( $5T_1$  で 99.3% 回復する) を要するので、 $M(\infty)$  は、 $\tau > 5T_1$  を満たす  $\tau$  に対する  $M(\tau)$  値を採用した。

ブルカー社製パルス NMR 装置 CX P-90 を使用して以下の条件で測定した。

測定核 : 水素原子核

測定周波数 : 90 MHz

測定温度 : 30 °C

測定法 : 反転回復法 ( $180^\circ - \tau - 90^\circ$  パルス法)

$180^\circ$  :  $180^\circ$  パルス

$90^\circ$  :  $90^\circ$  パルス

$\tau$  : 可変時間、 $90^\circ$  パルス幅 :  $2.3 \sim 2.4 \mu\text{秒}$

#### (6) 曲げ弾性率の測定

ASTM D 790 に準拠して、曲げ弾性率を測定する。

#### (7) Izod 衝撃強度の測定

ASTM D 256 に準拠して、射出成形品の  $-30^\circ\text{C}$  での成形ノッチつき Izod 衝撃強度を測定する。

#### (8) 引張り伸び率の測定

ASTM D 638 に準拠して、引張り伸び率を測定する。

#### [重合触媒の調製]

##### (1) 触媒 A の調製

(固体触媒成分の調製)

窒素で置換した内容積 5 リットルの攪拌機付三つ口フラスコにジエトキシマグネシウム 160 g を投入し、脱水処理したオクタンを 600 ミリリットルを加えた。40 °C に加熱し、四塩化珪素 24 ミリリットルを加え、20 分間攪拌し、ジブチルフタレートを 16 ミリリットルを加えた。この溶液を 80 °C まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて 770 ミリリットル滴下した。内温を 125 °C として 2 時間接触させた。その後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。100 ミリリットルの脱水オクタンを加え、攪拌しながら 125 °C まで昇温し、1 分間保持した後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。この洗浄操作を 7 回繰り返した。さらに四塩化チタンを 1220 ミリリットル加え、内温を 125 °C とし、2 時間接触させた。その後、125 °C の脱水オクタンによる洗浄を 6 回繰り返し、固体触媒成分を得た。

(予備重合)

窒素で置換した内容積 1 リットルの攪拌機付き三つ口フラスコに固体触媒成分を 48 g を投入し、脱水処理したヘプタンを 400 ミリリットル加えた後、40 °C に加熱し、トリエチルアルミニウム 2.0 ミリリットルとジシクロペンチルジメトキシシランを 6.3 ミリリットル加えた。これにプロピレンガスを常圧で流通させ 2 時間反応させた。その後、固体成分を脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い触媒 A を得た。

(2) 触媒 B の調製

(固体触媒成分の調製)

窒素で置換した内容積 5 リットルの攪拌機付三つ口フラスコにジ

エトキシマグネシウム 160 g を投入し、脱水処理したヘプタンを 600 ミリリットルを加えた。40 °C に加熱し、四塩化珪素 24 ミリリットルを加え、20 分間攪拌し、ジブチルフタレートを 25 ミリリットルを加えた。この溶液を 80 °C まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて 770 ミリリットル滴下した。内温を 110 °C として 2 時間接触させた。その後、90 °C の脱水ヘプタンを用いて 7 回洗浄を行った。さらに四塩化チタンを 1220 ミリリットル加え、内温を 110 °C とし、2 時間接触させた。その後、60 °C の脱水ヘプタンを用いて 6 回洗浄を行い固体触媒成分を得た。

#### (予備重合)

窒素で置換した内容積 1 リットルの攪拌機付き三つ口フラスコに固体触媒成分を 48 g を投入し、脱水処理したヘプタンを 400 ミリリットル加えた後、40 °C に加熱し、トリエチルアルミニウム 2.0 ミリリットルとジシクロペンチルジメトキシシランを 6.3 ミリリットル加えた。これにプロピレンガスを常圧で流通させ 2 時間反応させた。その後、固体成分を脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い触媒 B を得た。

#### (3) 触媒 C の調製

##### (固体触媒成分の調製)

窒素で置換した内容積 5 リットルの攪拌機付三つ口フラスコにジエトキシマグネシウム 160 g を投入し、脱水処理したヘプタンを 600 ミリリットルを加えた。40 °C に加熱し、四塩化珪素 24 ミリリットルを加え、20 分間攪拌し、ジエチルフタレートを 23 ミリリットルを加えた。この溶液を 80 °C まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて 770 ミリリットル滴下した。内温

を 110℃として 2 時間接触させた。その後、90℃の脱水ヘプタンを用いて 7 回洗浄を行った。さらに四塩化チタンを 1220 ミリリットル加え、内温を 110℃とし、2 時間接触させた。その後、90℃の脱水ヘプタンを用いて 6 回洗浄を行い固体触媒成分を得た。

#### (予備重合)

窒素で置換した内容積 1 リットルの攪拌機付き三つ口フラスコに固体触媒成分を 4.8 g を投入し、脱水処理したヘプタンを 400 ミリリットル加えた後、10℃に保持し、トリエチルアルミニウム 2.7 ミリリットルとシクロヘキシリメチルジキメトキシランを 2 ミリリットル加えた。これにプロピレンガスを常圧で流通させ 2 時間反応させた。その後、固体成分を脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い触媒 C を得た。

#### 実施例 1

窒素ガスで充分乾燥し、プロピレンガスで置換された内容積 5 リットルの攪拌装置付きステンレス製オートクレーブを 70℃に保ち、プロピレンガスで 0.05 MPa に昇圧した。この状態で水素ガスを 0.7 MPa 張り込み、さらにプロピレンガスで 2.8 MPa まで徐々に昇圧した。次いで、窒素ガスで置換された 60 ミリリットルの触媒投入管にヘプタン 20 ミリリットル、トリエチルアルミニウム 4 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン 1 ミリモル、触媒 A 0.02 ミリモルをそれぞれ採取後、オートクレーブに投入して、60 分間重合してポリプロピレンホモポリマーを得た。次いで、エチレンガス／プロピレンガスを 3.5 : 6.5 のモル比の割合で 0.12 MPa 張り込み、70℃、1 MPa に保ち 45 分間プロピレンエチレン共重合を行った。その後、外気圧まで脱圧し、

常温まで降温した後、オートクレーブを開放し、生成ポリマーパウダーを回収した。

得られた生成ポリマーパウダーに中和剤として、ステアリン酸カルシウムを 1 0 0 0 p p m、D H T - 4 A (協和化学工業(株)製: マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキサイド・カーボネート・ハイドレート) を 5 0 0 p p m、酸化防止剤として P - E P Q (旭電化工業(株)製: テトラキス(2, 4-ジターシャルブチルフェニル 4, 4-ビスフェニレンジフォスフォナイト)) を 7 5 0 p p m、イルガノックス 1 0 1 0 (チバスペシャリティケミカルズ社製: フェノール系酸化防止剤) を 1 5 0 0 p p m、核剤として N A 1 1 (旭電化工業(株)製: メチレンビス(2, 4-ジ-t-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム塩) を 1 2 0 0 p p m 加えよく混合させた後、2 0 m m φ 単軸混練押出機で溶融混練造粒し、プロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。ペレットの一部につき、所定の構造解析を行い、残りのペレットを射出成形して各種試験片を作成し物性測定を実施した。それらの結果を表 1 に示す。

### 実施例 2

実施例 1において、プロピレンエチレン共重合を 6 0 分間行い、核剤 N A 1 1 の量を 2 0 0 0 p p mとした以外は同様にしてプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 1 に示す。

### 実施例 3

実施例 1において、エチレンガス/プロピレンガスを 4. 5 : 5 . 5 のモル比の割合とした以外は同様にしてプロピレン-エチレン

ブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 1 に示す。

#### 実施例 4

実施例 1において、エチレンガス／プロピレンガスを 5.5 : 4.5 のモル比の割合とし、核剤 N A 1 1 の量を 800 ppmとした以外は同様にしてプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 1 に示す。

#### 実施例 5

実施例 1において、エチレンガス／プロピレンガスの張り込みを 0.9 MPa とした以外は同様にしてプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1

実施例 2において、ジシクロペンチルジメトキシシランに代えてシクロヘキシリメチルジメトキシシラン、触媒 A に代えて触媒 C を使用し、核剤 N A 1 1 を添加しなかったこと以外は同様にしてプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 2 に示す。

#### 比較例 2

実施例 2において、ジシクロペンチルジメトキシシランに代えてシクロヘキシリメチルジメトキシシラン、触媒 A に代えて触媒 C を使用した以外は同様にしてプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析

及び物性測定を行い、それらの結果を表 2 に示す。

#### 比較例 3

実施例 2において、水素ガスを 0.55 MPa 張り込み、触媒 A に代えて触媒 B を使用し、エチレンガス／プロピレンガスを 1 : 2 のモル比の割合で 0.1 MPa 張り込み、核剤 NA 11 を添加しなかったこと以外は同様にしてプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 2 に示す。

#### 比較例 4

実施例 2において、エチレンガス／プロピレンガスの張り込みを 0.15 MPa とし、プロピレンエチレン共重合を 80 分間行い、核剤 NA 11 を添加しなかったこと以外は同様にしてプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例 1 と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表 2 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
核剤の量 (ppm)	1200	2000	1200	800	1200
MFR (g / 10分)	12.7	12.0	12.8	11.4	10.5
常温キシレン不溶成分の立体規則性指標 (%)	99.1	99.1	99.1	99.0	99.1
常温キシレン可溶成分量 (重量%)	22.0	25.1	22.1	25.7	22.0
T <sub>1</sub> 緩和時間y (ミリ秒)	146	147	140	134	146
式(I)右辺の値	149.2	149.5	140.2	136.2	149.2
曲げ弾性率 (MPa)	1150	1150	1180	1050	1180
-30°C Izod衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	6.5	7.2	6.6	8.0	7.1
引張り伸び率 (%)	500以上	250	200	300	500以上

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
核剤の量 (ppm)	0	2000	0	0
MFR (g / 10分)	12.0	12.0	8.1	1.2
常温キシレン不溶成分の立体規則性指標 (%)	96.3	98.9	99.1	99.0
常温キシレン可溶成分量 (重量%)	25.1	25.0	15.4	34.2
T <sub>1</sub> 緩和時間y (ミリ秒)	193	193	133	143
式(I)右辺の値	175.2	175.2	132.3	139.9
曲げ弾性率 (MPa)	760	1150	1150	600
-30°C Izod衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	3.3	3.2	4.8	91.0
引張り伸び率 (%)	500以上	180	500以上	500以上

産業上の利用可能性

本発明のプロピレン-エチレンブロックコポリマー系組成物は、他のゴム成分等を配合する必要がないため、余分な製造工程が必要でなく、低成本で製造できるのみならず、自動車外装部品として使用するのに充分な曲げ弾性率、Izod衝撃強度及び引張り伸び率等の剛性及び機械的強度を有している。

### 請求の範囲

1. 自動車外装部品用に使用されるプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物であって、その造粒時にメチレンビス(2,4-ジ-t-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム塩からなる核剤が300~2000 ppm添加され、下記(a)、(b)及び(c)で示される性状を有する自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物。

(a) メルトフローレート(230°C、2.16 kg荷重(21.2 N))が10~18 g/10分、

(b) 常温キシレン不溶成分の<sup>13</sup>C-NMRで測定した立体規則性指標[mmmmm]分率が98.9%以上、

(c) 常温キシレン可溶成分が下記(c1)、(c2)及び(c3)である

(c1) 22~28重量%であり、

(c2) パルスNMRで測定したT1緩和時間成分が单一の緩和成分からなり、

(c3) <sup>13</sup>C-NMRで測定したエチレン含有量をx重量%とし、パルスNMRで測定したT1緩和時間y(ミリ秒)が下記式(I)を満たす。

$$y \leq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 2.31.6 \quad \dots \quad (I)$$

2. (d) 曲げ弾性率が1000~1500 MPa、(e)-30°CでのIzod衝撃強度が6~8 kJ/m<sup>2</sup>及び(f)引張伸び率が200%以上の物性を有することを特徴とする請求項1に記載の自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成

物。

3. 前記自動車外装部品が、バンパーフェーシェア、スプラッシュ  
シールド又はサイドモールであることを特徴とする請求項1又は2  
に記載の自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマ  
ー系組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01949

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L53/00, C08K5/521, C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L53/00, C08K5/521, C08J3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
Derwent WPIL "C08L53/00", "C08L23/16", "ETHYLENE", "NUCLEATING", "MFR"  
In abstract

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 09-227735, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 02 September, 1997 (02.09.97), Claims; Par. Nos. 0002, 0051, 0132, 0154, 0174 (Family: none)	1-3
X	JP, 09-183874, A (TONEN CORPORATION), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims; Par. Nos. 0002, 0014, 0026, 0033 (Family: none)	1-3
X	JP, 09-183873, A (TONEN CORPORATION), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims; Par. Nos. 0002, 0013, 0024, 0029 (Family: none)	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
13 June, 2000 (13.06.00)

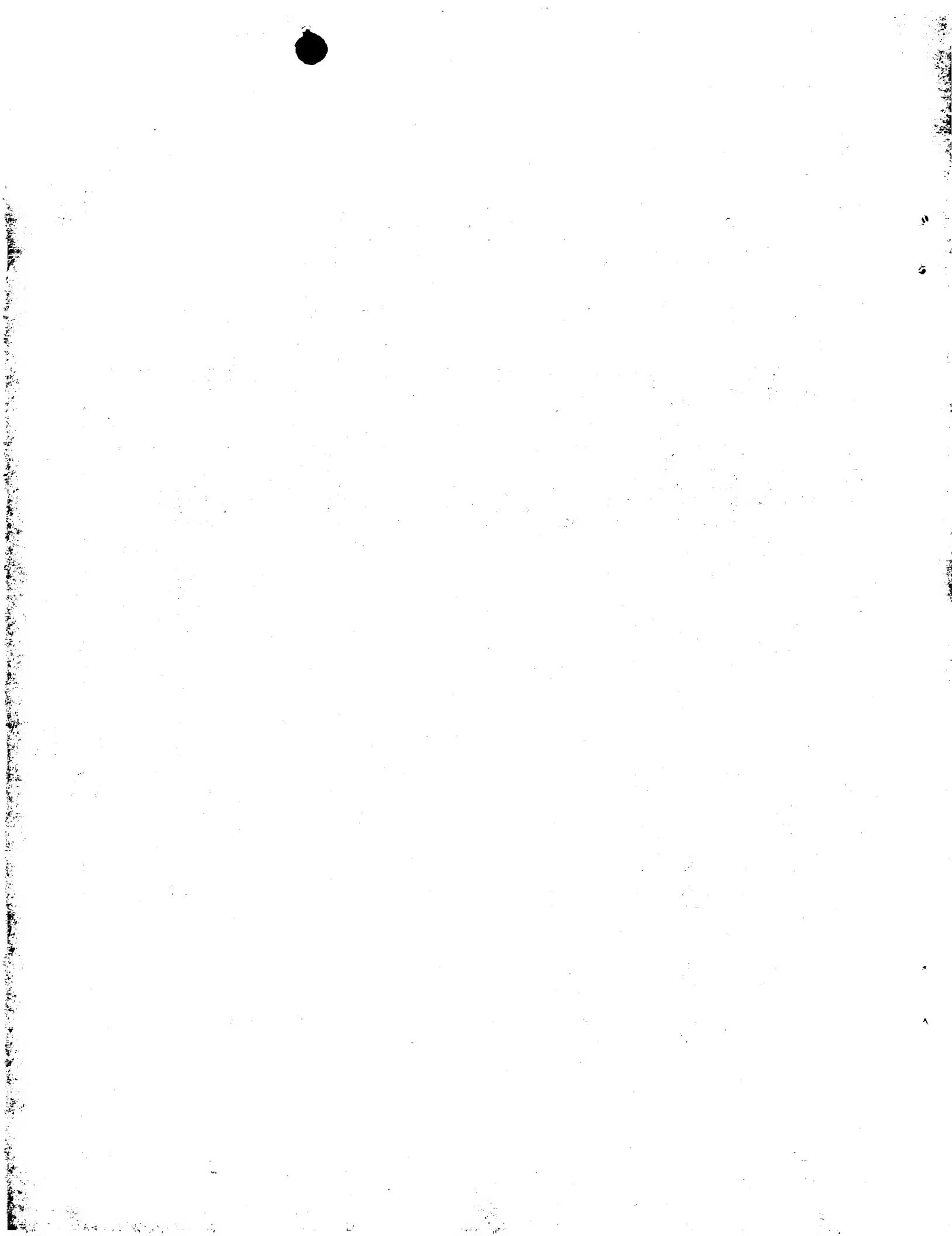
Date of mailing of the international search report  
27 June, 2000 (27.06.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01949

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' C08L53/00, C08K5/521, C08J3/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' C08L53/00, C08K5/521, C08J3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
Derwent WPIL アブストラクト中の"C08L53/00", "C08L23/16", "ETHYLENE", "NUCLEATING", "MFR"

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 09-227735, A (三井石油化学工業株式会社) 2. 9月. 1997 (02. 09. 97) 特許請求の範囲、段落0002、段落0051、段落0132、 段落0154、段落0174 ファミリーなし	1-3
X	JP, 09-183874, A (東燃株式会社) 15. 7月. 1997 (15. 07. 97) 特許請求の範囲、段落0002、段落0014、段落0026、 段落0033	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 06. 00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

原田 隆興

4 J 9167



電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	ファミリーなし  J P, 09-183873, A (東燃株式会社) 15. 7月. 1997 (15. 07. 97) 特許請求の範囲、段落0002、段落0013、段落0024、 段落0029 ファミリーなし	1-3